

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2004115780
Publication date: 2004-04-15
Inventor: SUMITANI MASANORI; MIMURA TERUO; OKAMURA NAOMI
Applicant: CEMEDINE CO LTD
Classification:
- international: C08L101/10; C08L25/04; C08L33/08; C08L63/00;
C08L101/00; C08L25/00; C08L33/00; C08L63/00;
(IPC1-7): C08L101/10; C08L25/04; C08L33/08;
C08L63/00
- european:
Application number: JP20030301494 20030826
Priority number(s): JP20030301494 20030826; JP20020261857 20020906

Report a data error here

Abstract of JP2004115780

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition having excellent workability, adhesion, and heat resistance, while scarcely having toxicity, and capable of being suitably used as an adhesive which is especially improved in the adhesion to a slightly-adhesive material, such as a polyolefin material.

SOLUTION: This curable composition contains (A) a polymer having a hydrolyzable silicon-containing functional group, (B) a tackifier, (C) an acrylic polymer, and (D) a curing catalyst. An oxyalkylene polymer having the silicon-containing functional group which is cross-linkable by forming a siloxane bond is preferably used as the polymer (A).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-115780

(P2004-115780A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C O 8 L 101/10

C O 8 L 101/10

4 J 0 0 2

C O 8 L 25/04

C O 8 L 25/04

C O 8 L 33/08

C O 8 L 33/08

C O 8 L 63/00

C O 8 L 63/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-301494 (P2003-301494)	(71) 出願人	000108111 セメダイン株式会社 東京都品川区東五反田4丁目5番9号
(22) 出願日	平成15年8月26日(2003.8.26)	(74) 代理人	100080230 弁理士 石原 昭二
(31) 優先権主張番号	特願2002-261857 (P2002-261857)	(72) 発明者	隅谷 誠徳 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(32) 優先日	平成14年9月6日(2002.9.6)	(72) 発明者	三村 輝雄 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	岡村 直実 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AA03W AF02X BC02X BG04Y BK00X CC04X CD00Z FD146 GJ01

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】

作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】

(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、(B) 粘着付与剤、(C) アクリル系重合体、及び(D) 硬化触媒を含有するようにした。上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体を用いることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、
(B) 粘着付与剤、
(C) アクリル系重合体、及び
(D) 硬化触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】

前記 (A) が、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記 (A) が、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体及び (メタ) アクリル酸 (共) 重合体よりなる組成物であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記 (B) が、スチレン系 (共) 重合体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記 (C) が、アクリル酸エステル of 1 種以上を重合させたアクリル系 (共) 重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記 (D) がシラノール縮合触媒であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

(E) エポキシ樹脂をさらに添加することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物に関し、特に作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少ない硬化性組成物に関し、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン材料、例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、エチレンプロピレン三元共重合体 (EPDM) 等のポリオレフィン共重合体またはこれらのポリオレフィン材料のいずれかを含む混合成形体など、は以前より各種分野での需要があったが、近年、これまで用いられてきた塩化ビニル樹脂がその焼却時に塩化水素ガスを発生し、環境上、好ましくないことが明らかとなったため、塩化ビニル樹脂に代わる材料としてポリオレフィン材料が検討され、その需要は急激に伸びつつある。ポリオレフィン材料は、リサイクル可能でより安全な材料ではあるが、接着又は塗装における接着性が悪いという問題があった。

【0003】

ポリオレフィン材料に用いられる接着剤として、ウレタン系、ポリエステル系、水性アクリルエマルジョン系等のポリオレフィン用接着剤がこれまで提案されてきたが、これらの接着剤を用いても十分な接着強度が得られてはいない。また、ポリオレフィン材料の接着又は塗装における接着性を高めるために、強酸、強アルカリによる化学処理、プライマー処理、コロナ処理、減圧プラズマ処理、UV 処理、レーザー照射処理などの表面処理を施す方法が検討されてきたが、いずれも毒性の問題や、作業性、接着性又は耐熱性が悪い等の問題点があった。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開昭50-156599号公報
【特許文献2】特開昭52-73998号公報
【特許文献3】特開昭62-230822号公報
【特許文献4】特開昭60-228516号公報
【特許文献5】特開昭63-112642号公報
【特許文献6】特開平1-131271号公報
【特許文献7】特開昭55-9669号公報
【特許文献8】特開昭59-122541号公報
【特許文献9】特開昭60-6747号公報
【特許文献10】特開昭61-233043号公報
【特許文献11】特開平3-79627号公報
【特許文献12】特開平4-283259号公報
【特許文献13】特開平5-70531号公報
【特許文献14】特開平5-287186号公報
【特許文献15】特開平11-80571号公報
【特許文献16】特開平11-116763号公報
【特許文献17】特開平11-130931号公報
【特許文献18】特開平11-80571号公報
【特許文献19】特開平11-100427号公報
【特許文献20】特開2000-143757号公報
【特許文献21】特開2000-169544号公報
【特許文献22】特開2002-212415号公報
【特許文献23】特許第3030020号公報
【特許文献24】特許第3295663号公報
【特許文献25】特許第3313360号公報
【特許文献26】特許第3317353号公報
【特許文献27】特許第3350011号公報
【特許文献28】特開昭59-78223号公報
【特許文献29】特公平2-42367号公報

10

20

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられる硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本発明の硬化性組成物は、(A)加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、(B)粘着付与剤、(C)アクリル系重合体、及び(D)硬化触媒を含有することを特徴とする。

40

【0006】

上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体を用いることができる。

【0007】

上記(A)として、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体及び(メタ)アクリル酸(共)重合体よりなる組成物を用いることが好ましい。

【0008】

上記(B)が、スチレン系(共)重合体であることが好適である。

【0009】

50

上記 (C) として、アクリル酸エステル of 1 種以上を重合させたアクリル系 (共) 重合体が好適に用いられる。

【0010】

上記 (D) がシラノール縮合触媒であることが好適である。

【0011】

上記硬化性組成物に、(E) エポキシ樹脂をさらに添加することが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、作業性、接着性及び耐熱性に優れると同時に毒性の少なく、特にポリオレフィン材料等の難接着性材料に対する接着性を改良した接着剤として好適に用いられ 10
る硬化性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらの実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0014】

本発明の硬化性組成物は、下記成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) を含有する硬化性組成物である。

(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体

(B) 粘着付与剤

20

(C) アクリル系重合体

(D) 硬化触媒

【0015】

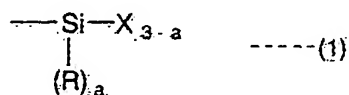
本発明において、(A) 成分として用いられる加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば特許文献 1～3 等で提案された様な分子末端に加水分解性の珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体、特許文献 4～6 等で提案された様なシロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体並びに (メタ) アクリル酸 (共) 重合体よりなる組成物等を挙げることができる。特に特許文献 4～6 等で提案された、シロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体並びに (メ 30
タ) アクリル酸 (共) 重合体よりなる組成物が接着特性の面で好ましい。

【0016】

また、上記加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 (A) としては、例えば、特許文献 1～27 中に開示されているものを挙げることができる。本発明における加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 (A) としては具体的には、分子内に 1 個以上の架橋性シリル基を含有する、主鎖がそれぞれオルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体、ビニル変性ポリオキシアルキレン重合体、ビニル系重合体、ポリエステル重合体、アクリル酸エステル重合体、メタアクリル酸エステル重合体、これらの共重合体や混合物等を挙げることができる。架橋性シリル基は、シーリング材の硬化性や硬化後の物性等の点から、分子内に 1～5 個含まれるのが好ましい。更に、架橋性シリル 40
基は、架橋しやすく製造しやすい次の一般式 (1) で示されるものが好ましい。

【0017】

【化 1】



【0018】

50

(式中、R は炭化水素基であり、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリー

ル基又は炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。Xで示される反応性基はハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる基であり、Xが複数の場合には、Xは同じ基であっても異なった基であってもよい。このうちXはアルコキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。aは0、1又は2の整数であり、1が最も好ましい。）

【0019】

上記加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体(A)の主鎖は、硬化後の引張接着性、モジュラス等の物性の点から、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体及び／又はビニル変性ポリオキシアルキレン重合体が好ましく、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシプロピレン重合体、アクリル変性ポリオキシプロピレン重合体、及び／又はメタクリル変性ポリオキシプロピレン重合体が更に好ましい。

【0020】

前記の分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいビニル変性ポリオキシアルキレン重合体は、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体の存在下で、ラジカル重合開始剤の添加あるいは紫外線照射などの通常のラジカル重合方法により、1種又は2種以上のビニル系単量体を重合させる等して得ることができる（特許文献28及び29等が参考として挙げられるが、これらに限定されるものではない）。 20

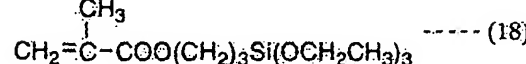
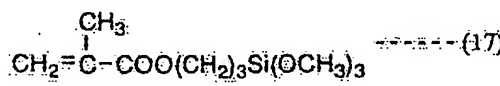
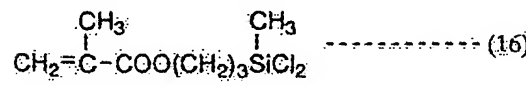
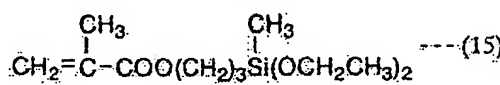
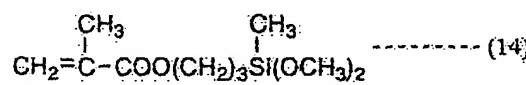
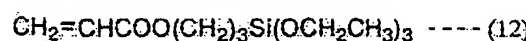
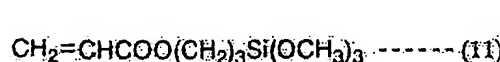
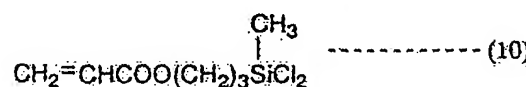
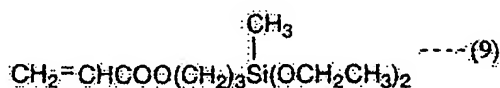
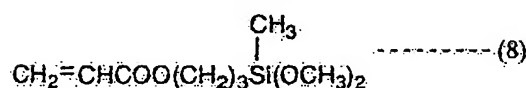
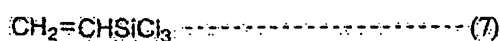
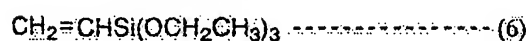
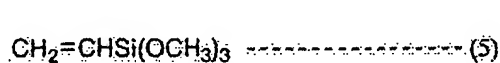
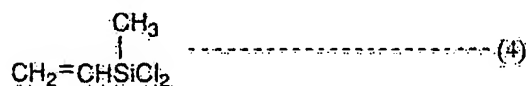
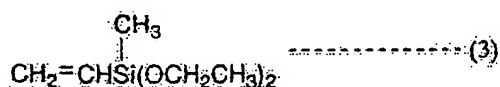
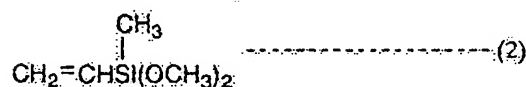
【0021】

ビニル系単量体としては、分子内に1個以上の重合性不飽和結合を有する化合物であって、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-メチロールアクリルアミド、エトキシ化フェノールアクリレート、エトキシ化バラクミルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、イソボルニルアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸ダイマー、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、ステアリアルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、ジメチルジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレ 50

ングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化
ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エ
トキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタアクリレートエステル、テト
ラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタク
リレート、ラウリルメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリ
エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエ
チレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4
-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-
ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3
-ブタンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、ジ
ンクジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、また、次の化学式
(2) ~ (25) で示される各化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものでは
ない。

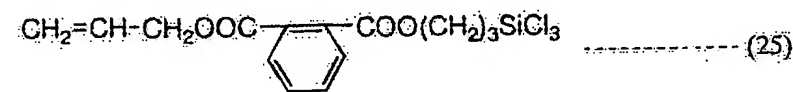
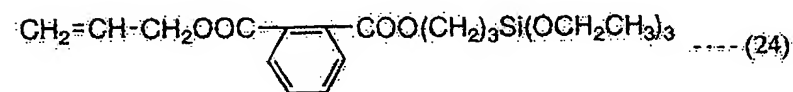
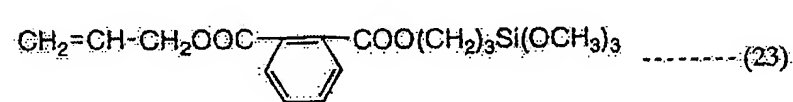
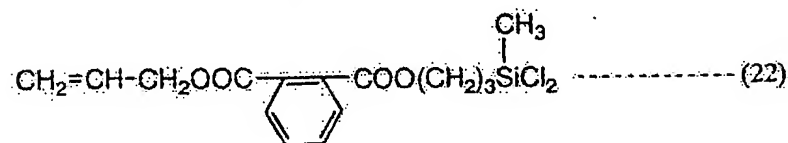
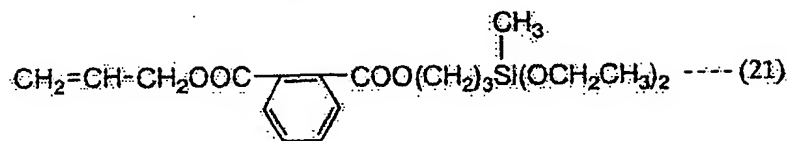
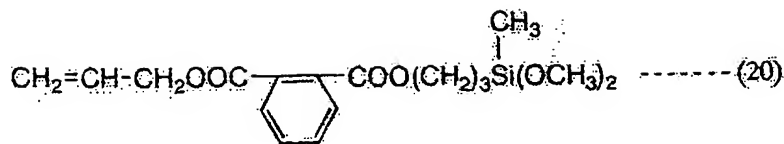
[0022]

[化2]



[0023]

【化 3】



【0024】

ビニル系単量体は、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体100重量部に対して、0.1～1000重量部、更には1～200重量部の範囲で使用するのが好ましい。なお、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいビニル変性ポリオキシアルキレン重合体としては、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、オルガノシロキサンを含有していてもよいポリオキシアルキレン重合体と、前記ビニル系単量体の1種以上を重合して得られる重合体に架橋性シリル基を導入して得られる、架橋性シリル基含有ビニル系重合体とをブレンドしたものをを使用することもできる。

【0025】

本発明において、加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体(A)の数平均分子量は1000以上、特に6000～30000で分子量分布の狭いものが、硬化前の粘度が低いので取り扱い易く、硬化後の強度、伸び、モジュラス等の物性が好適である。上記成分(A)は1種のみで用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0026】

(B)成分である前記粘着付与剤の例としては、たとえばスチレン系(共)重合体；クマロン-インデン樹脂、クマロン樹脂にナフテン樹脂、フェノール樹脂、ロジンなどを混合したものなどのクマロン系樹脂；p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、重合度が低く低軟化点(60～100℃程度)のフェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、粘着性のみならず接着性や耐熱性も向上させるテルペン-フェノール樹脂、テルペン樹脂などのフェノール系、テルペン系樹脂；合成ポリテルペン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂などの石油系炭化水素樹脂；ロジンやロジンのペンタエリスリトール・

エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、高度に水素添加したウッドレジン、水素添加ロジンのメチルエステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコールエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エステル、重合ロジン、重合ロジンのグリセロール・エステル、樹脂酸亜鉛、硬化ロジンなどのロジン誘導体；低分子量ポリスチレン、その他の特殊調合品などがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのなかではスチレン系重合体及び／又はスチレン系共重合体が特に好ましい。これらの粘着付与剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。(B)成分の配合割合は、成分(A)100重量部に対して、10～400重量部用いることが好ましく、より好ましくは30～300重量部であり、更により好ましくは50～200重量部である。具体的には、(E)エポキシ樹脂を添加しない場合、成分(A)100重量部に対して、(B)成分を30～150重量部用いることが好適であり、(E)エポキシ樹脂を添加する場合は、70～200重量部用いることが好ましい。

【0027】

上記スチレン系(共)重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系単量体の1種以上を(共)重合して得られる(共)重合体が挙げられる。スチレン系重合体としては、具体的には、三井化学(株)製の商品名：FTR-8100及びFTR-8120等を用いることができる。また、スチレン系共重合体として、スチレン系単量体の1種以上と、これと共重合可能な他の単量体の1種以上とを共重合させて得られる共重合体を用いることも可能である。共重合可能な単量体としては、特に限定されないが、例えば、1-ヘブテン、エチル-1-ブテン及びメチル-1-ノネン等の炭素原子数が2～12の α -オレフィン類；1,4-ペンタジエン及びジシクロペンタジエン等の非共役ジエン類などの不飽和化合物が挙げられる。スチレン系共重合体としては、具体的には、三井化学(株)製の商品名：FTR-6100、FTR-6125及びFTR-7125等を用いることができる。上記スチレン系(共)重合体は、単独で用いても良く、2種以上併用しても良い。

【0028】

(C)成分として用いられるアクリル系重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されず、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のアクリル系単量体から選ばれる1種以上を重合させたアクリル系(共)重合体を用いることができる。好ましい例として、(メタ)アクリル酸エステルの1種以上を重合させたアクリル系(共)重合体が挙げられ、特に、(メタ)アクリル酸エステル単量体を主成分としたものであり、エステル部分の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルを用いることがより好ましい。

【0029】

エステル部分の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシルおよび(メタ)アクリル酸ステアрил等の(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルおよび(メタ)アクリル酸トリシクロデシル等の(メタ)アクリル酸脂環式アルキル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン付加反応物等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル；(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸クロロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチルおよび(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のヘテロ原子含有(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられるが、これらに限らない。また、これらの中の1種類または2種類以上を併

用してもよい。上記（メタ）アクリル酸エステルの中でも、ガラス転移温度が低い重合体
が得られるという理由から、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびア
クリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

【0030】

また、アクリル系重合体には、上記アクリル系単量体以外にこれと共重合可能な他の単
量体を共重合させることも可能である。共重合可能な単量体としては、例えば、 α -オレ
フィン類、ビニルエステル類およびビニルエーテル類などのビニル系単量体が挙げられる

。

【0031】

上記アクリル系重合体のガラス転移温度は10℃以下であり、好ましくは0℃以下、さ
らに好ましくは-10℃以下である。また、重量平均分子量は500以上20,000以
下であり、700以上10,000以下であることが好ましい。ガラス転移温度が10℃
より高いと、低温における作業性が悪くなる。また、重量平均分子量が20,000を越
えると、十分な可塑性が発現されないため作業性が悪くなり、一方、500未満であると
、低分子の重合体がブリードするため汚染性が低下する。（C）成分の配合割合は、成分
（A）100重量部に対して、10～200重量部用いることが好ましく、40～100
重量部用いることがより好適である。上記アクリル系重合体は、単独で用いても良く、2
種以上併用しても良い。

【0032】

上記（D）硬化触媒としては、（A）成分に対し硬化触媒の作用を示すものであれば特
に限定されないが、シラノール縮合触媒を用いることが好ましい。シラノール縮合触媒と
しては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エス
テル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オ
クチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルア
ミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、
トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミ
ン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレ
ンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-
トリス（ジメチルアミノ）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,
8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物または
これらとカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリ
アミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； ϵ -アミノプロピルト
リメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等
のアミノ基を有するシランカップリング剤等の公知のシラノール縮合触媒が挙げられる。

（D）成分としてシラノール縮合触媒を用いる場合、シラノール縮合触媒の配合割合は、
成分（A）100重量部に対して、0.1～20重量部用いることが好ましい。これらの
硬化触媒は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

本発明の硬化性組成物には、更に（E）エポキシ樹脂を添加することが好適である。該
（E）エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、ビス
フェノール型エポキシ樹脂やポリオキシアルキレン骨格を有するエポキシ樹脂を用いる
ことが好ましい。上記ポリオキシアルキレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、ポリオ
キシアルキレン構造を有するものであれば特に限定されないが、ビスフェノールA、ビス
フェノールF、ビスフェノールADや、ノボラック等を含みポリオキシアルキレン単位を
有するエポキシ樹脂がより好適な例として挙げられる。

【0034】

該（E）エポキシ樹脂の配合割合は、成分（A）100重量部に対して、5～200重
量部用いることが好ましく、30～150重量部が更に好適である。該エポキシ樹脂は単
独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0035】

(E) エポキシ樹脂を添加する場合、該エポキシ樹脂に対する硬化剤（エポキシ樹脂硬化剤）を添加する。エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に使用されているエポキシ樹脂用の硬化剤が使用可能であり、特に限定されないが、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラシン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホレンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類；3級アミン塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ケチミン類；ジシアンジアミド類；三フッ化ホウ素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸などのごとき無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類等の化合物が挙げられる。上記硬化剤の使用量はエポキシ樹脂および硬化剤の種類により異なるが、エポキシ樹脂100重量部に対し、硬化剤を0.1～300部の範囲で目的に応じて適宜使用すればよい。これらの硬化剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、成分(A)に対し硬化触媒作用を示し且つエポキシ樹脂の硬化剤となりうるものを上記硬化触媒(D)及び硬化剤として用いることも無論可能である。

【0036】

本発明の硬化性組成物には、上記した成分に加えて粘度、物性を調整するために必要に応じて、充填剤、可塑剤、接着付与剤、安定剤、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、揺変剤、着色剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0037】

可塑剤としては、プロセスオイルまたは他の炭化水素類でポリマーと相溶するものであれば特に限定されるものではなく、公知各種の可塑剤が使用可能である。例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル；部分水添ターフェニル等の炭化水素油；プロセスオイル類；アルキルベンゼン類等が挙げられる。

【0038】

充填剤には、例えば、通常の炭酸カルシウム、カーボンブラック、クレイ、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、珪藻土、塩化ビニルペーストレンジ、ガラスバルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン、アクリロニトリル・メタクリロニトリル樹脂バルーン等が挙げられ、単独または混合して使用できる。

【0039】

接着付与剤として、シランカップリング剤等、安定剤としてヒンダードフェノール系化合物、トリアゾール系化合物等を使用する。着色剤としては、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラ等が挙げられる。

【0040】

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて1液型とすることもできるし、2液型とすることもできる。

【0041】

本発明によれば、金属・ガラス・塗装面はもとより、これまで良好な接着性が得られなかったポリオレフィン材料に対しても優れた接着性を有する硬化性組成物が得られるので、本発明の硬化性組成物は、被着体が金属・ガラス・塗装面はもとより、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレンプロピレン三元共重合体（EPDM）等のポリオレフィン共重合体またはこれらのポリオレフィン材料のいずれかを含む混合成形体などのポリオレフィン材料である場合に、同一種類の材料の接合において、及びこれら異種材料間の接合において有用性が大きい。

【0042】

本発明の硬化性組成物は、多くの基材に対して良好な接着性を示すため、接着剤、目地材、シーリング材、防水材、塗料・コーティング材、ライニング材、封止材、粘着テープ、粘着シート、感圧接着剤、粘着加工品等として使用することができる。

【0043】

接着剤として使用する場合、本発明の硬化性組成物が優れたゴム弾性と接着耐久性、剪断強度と剥離強度とのバランス、熱間強度を有するため、汎用用途の他、耐衝撃性が要求される精密機器部品の接着、木質フローリングやガラス類・化粧板・鏡・意匠用パネル・陶磁器質パネル等とコンクリート・PCコンクリート・セメント間の接着等、熱膨脹率の違う異種基材間の接着、石材・発泡成形体・ガラス類・鏡・無機多孔質基材・陶磁器質タイル等の表面強度が弱い素材間及びこれらの素材と他基材間の接着、大型パネルの接着・防水シート・吸水性シートの接着等の高耐久性を要する接着・有機発泡体等の耐溶剤性の弱い素材の接着、プラスチックフィルム・紙・アルミ箔・塩ビシート等を用いた包装用・美粧用ラミネーション接着、ビニルタイル・カーペット・プラスチックシート等の高い剥離強度を要する接着、FRP・シリコンゴム・未加硫ゴム・エンジニアリングプラスチック類等の難接着素材の接着、陶磁器質タイル・パネル用接着剤、自動車・車両のヘミング接着・ウエルボンド用接着剤、SMC用接着剤、鋼板・アルミ等のハニカムパネルのコア間及びパネルとコア間及び外枠との間の接着、コンクリートの打ち継ぎ・かさ上げ用接着剤、コンクリートの補修・補強用の鋼板の接着、コンクリートへのアンカーボルトの固定用接着剤、PCブロック工法用接着剤、トンネル等のセグメントコンクリート間の接着、上下水用ヒューズ管・塩ビ管継手の接着、低温断熱フォーム用接着剤、モーター・スピーカー等のフェライトとコア及びフェライトと金属プレートの接着、レンズ・プリズムの接着、光ファイバーの接続コネクタへの接着等に用いることができる。

【0044】

シーリング材としては、サイディングボードの1次、2次シール用、ブレーキランプやヘッドランプのシール用等で使用できる。

【0045】

防水材・床材としては、塗膜防水材・舗装材・床材・アスレチック材等で使用できる。塗料・コーティングとしては、弾性塗料の他に、セグメントコンクリートの防水コート、防汚塗料、船底塗料として使用可能である。また、コンクリートひび割れ部・崩落部補修用パテとしても使用できる。ライニング材として、コンクリート・鋼板・鉄筋等の防食用ライニングとしても使用可能である。封止材としてはLSI等の回路・LED等の封止材として使用できる。

【0046】

これらの用途で利用できる基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス類、アルミニウム・圧延鋼板・ステンレス鋼板・亜鉛処理鋼板・クロム酸処理鋼板・燐酸処理鋼板・メッキ処理鋼板・ブリキ板・鋳鍛造品・銅板・黄銅板・亜鉛板等の金属、エポキシ・アクリル・ポリエステル等の有機塗料や無機塗料で表面処理された塗装鋼板、軟質塩ビ・弗素系ポリマー・PET等のプラスチックシートが積層された化粧鋼板、ローパネル、木工材、塩化ビニル・スチロール・アクリル・ABS・ベークライト・PET・PBT・ポリカーボネート・ナイロン・ポリイミド・ポリアリレート等のプラスチック類、発泡スチレン・発泡ウレタン・塩ビ発泡体・無機発泡体等の発泡成形体、FRP類、NR・NBR・Si・未加硫ゴム等のゴム類、繊維類、紙類、PCコンクリート等のコンクリート類、自然石材・人工大理石等の石材、ALC・モルタル・石綿スレート・石膏ボード・ケイカル板、セメント、繊維強化セメント、陶磁器質タイル等の無機多孔質基材等を例示することができる。

【実施例】

【0047】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

(実施例1～10及び比較例1)

(実施例1)

表1に示したように、(A)加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体としてサイリルMA-470(鐘淵化学工業(株)製)、サイリルSAX-220(鐘淵化学工業(株)製)及びMSポリマーS-203H(鐘淵化学工業(株)製)をそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、(B)粘着付与剤としてFTR-8120(スチレン系重合体:三井化学工業(株)製):90重量部、及び(C)アクリル系重合体としてUP-1000(東亜合成(株)製):40重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、(D)硬化触媒としてSCAT-25(ジブチル錫ジアセチルアセテート:三共有機合成(株)製):4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603(N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン:信越化学工業(株)製):4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0049】

【表 1】

	実 施 例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体*1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体*2	30	30	30	50	50	50	50	50	50	50	-
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体*3	20	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 粘着付与剤*4	90	-	-	110	135	170	170	170	170	170	-
(B) 粘着付与剤*5	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 粘着付与剤*6	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
(C) フクリル系重合体*7	40	40	40	45	55	70	70	70	70	70	40
(E) エポキシ樹脂*8	-	-	-	10	35	70	100	-	-	-	-
(E) エポキシ樹脂*9	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
(E) エポキシ樹脂*10	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
(E) エポキシ樹脂*11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
(D) 硬化触媒*12	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
エポキシ樹脂硬化剤*13	-	-	-	1	3.5	7	10	7	7	7	-
ソルベント*14	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0050】

表 1 における各配合物質の配合量は重量部で示され、注 1) ～注 14) は次の通りである。

* 1 : 商品名 ; サイリル MA-470 (加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 : 鐘淵化学工業 (株) 製)

* 2 : 商品名 ; サイリル SAX-220 (加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 : 鐘淵化学工業 (株) 製)

* 3 : 商品名 ; MS ポリマー S-203H (加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 : 鐘淵化学工業 (株) 製)

* 4 : 商品名 ; FTR-8120 (スチレン系重合体 : 三井化学工業 (株) 製)

* 5 : 商品名 ; FTR-7125 (スチレン系共重合体 : 三井化学工業 (株) 製)

10

20

30

40

50

- *6：商品名；FTR-6125（スチレン系共重合体：三井化学工業（株）製）
*7：商品名；UP-1000（東亜合成（株）製）
*8：商品名；アデカレジエP-4000（ビスフェノールアルキレンオキサイド付加エポキシ樹脂：旭電化工業（株）製）
*9：商品名；アデカグリシロールED-506（ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂：旭電化工業（株）製）
*10：商品名；アデカレジエPU-16A（ビスフェノールアルキレンオキサイド付加エポキシ樹脂：旭電化工業（株）製）
*11：商品名；アデカレジエP-4100（ビスフェノールA型エポキシ樹脂：旭電化工業（株）製）
*12：商品名；SCAT-25（ジブチル錫ジアセチルアセテート：三共有機合成（株）製）
*13：商品名；パーサミンEH-30（2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール：コグニスジャパン（株）製）
*14：商品名；KBM-603（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン：信越化学工業（株）製）

【0051】

（実施例2）

表1に示したように、成分（A）としてサイリルMA-470、サイリルSAX-220及びMSポリマーS-203Hをそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、成分（B）としてFTR-7125（スチレン系共重合体：三井化学工業（株）製）：90重量部、及び成分（C）としてUP-1000：40重量部をそれぞれ配合し加熱溶解させた後、成分（D）としてSCAT-25：4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603：4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0052】

（実施例3）

表1に示したように、成分（A）としてサイリルMA-470、サイリルSAX-220及びMSポリマーS-203Hをそれぞれ50重量部、30重量部及び20重量部配合し、成分（B）としてFTR-6125（スチレン系共重合体：三井化学工業（株）製）：90重量部、及び成分（C）としてUP-1000：40重量部をそれぞれ配合し加熱溶解させた後、成分（D）としてSCAT-25：4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603：4重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0053】

（実施例4）

表1に示したように、成分（A）としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分（B）としてFTR-8120：110重量部、成分（C）としてUP-1000：45重量部、及び成分（E）としてアデカレジエP-4000（ビスフェノールアルキレンオキサイド付加エポキシ樹脂：旭電化工業（株）製）：10重量部をそれぞれ配合し加熱溶解させた後、成分（D）としてSCAT-25：4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603：4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてパーサミンEH-30（2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール：コグニスジャパン（株）製）：1重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0054】

（実施例5）

表1に示したように、成分（A）としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分（B）としてFTR-8120：135重量部、成分（C）としてUP-1000：55重量部、及び成分（E）としてアデカレジエP-4000：35重量部をそれぞれ配合し加熱溶解させた後、成分（D）としてSCAT-25：4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603：4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてパーサミンEH-30：3.5重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製し

た。

【0055】

(実施例6)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000:70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0056】

(実施例7)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4000:100重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:10重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0057】

(実施例8)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカグリシロールED-506(ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0058】

(実施例9)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEPU-16A(ビスフェノールアルキレンオキサイド付加エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0059】

(実施例10)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470及びサイリルSAX-220を各々50重量部、成分(B)としてFTR-8120:170重量部、成分(C)としてUP-1000:70重量部、及び成分(E)としてアデカレジンEP-4100(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:旭電化工業(株)製):70重量部をそれぞれ配合し加熱溶融させた後、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、シランカップリング剤であるKBM-603:4重量部、及びエポキシ樹脂硬化剤としてバーサミンEH-30:7重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0060】

(比較例1)

表1に示したように、成分(A)としてサイリルMA-470:100重量部、及び成分(C)としてUP-1000:40重量部をそれぞれ配合し攪拌した後に、成分(D)としてSCAT-25:4重量部、及びシランカップリング剤であるKBM-603:4

10

20

30

40

50

重量部をそれぞれ添加して硬化性組成物を調製した。

【0061】

(実験方法)

実施例1～10及び比較例1において得られた上記硬化性組成物に対して、それぞれJIS K 6854-2に準じ、180度剥離試験を行った。表2に示した如く、剛性被着体には、ポリカーボネート（三菱エンジニアリング（株）製、商品名：ユーピロンNF 2000）、ABS（新神戸電機（株）製、商品名：ABS-N-WN）、アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、商品名：アクリライトL #001）、6-ナイロン（東レ（株）製、商品名：アミランCM-1021）、FRP（新神戸電機（株）製、エポキシガラス KEL-GEF）、HIPS（ニッソー樹脂（株）製、商品名：HPS-H-31、10 171W）、PET（筒中プラスチック（株）製、商品名：EPG100）、ポリプロピレン（新神戸電機（株）製、商品名：PP-N-BN）、ポリエチレン（新神戸電機（株）製、EL-N-AN）を用い、たわみ性被着体には、PETフィルムを用いた。尚、接着剤の厚みは0.5mm、養生は168時間、引っ張り速度は200mm/分とした。結果を表2に示す。なお、表2の数値は、単位：kgf/25mmで示したものである。

【0062】

【表 2】

単位：kgf/25mm

被着体	実 施 例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
ポリカーボネート	4.5	3.6	2.8	5.0	9.1	10.1	10.0	7.1	8.0	11.0	4.0
ABS	4.6	3.4	3.1	5.1	9.2	10.1	10.2	7.1	8.1	11.2	5.3
アクリル樹脂	5.0	4.1	3.3	5.5	9.5	10.5	10.3	7.4	8.1	11.5	5.2
ポリアミド	4.3	3.6	3.0	5.2	8.9	10.1	10.1	7.2	8.0	11.4	5.1
FRP	4.4	3.4	3.0	5.2	9.0	10.2	10.5	7.3	8.2	11.1	5.1
HIPS	4.5	3.4	3.1	5.1	8.8	10.0	10.3	7.1	8.3	11.2	5.1
PET	4.5	3.5	3.0	5.3	9.3	10.0	10.1	7.0	8.0	11.2	5.0
ポリブチレン	4.5	3.2	3.3	5.0	9.2	10.1	10.1	7.1	8.1	11.2	0.5
ポリイソブレン	4.2	3.4	3.3	5.1	9.0	9.9	10.0	7.1	8.0	11.0	0.4

【0063】

表2に示したように、実施例1～10は、難接着性の被着体を含め、いずれの被着体においても良好な接着性を示したのに対し、比較例1は、難接着性の被着体に対する接着性が悪かった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-115780

(43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl.

C08L101/10

C08L 25/04

C08L 33/08

C08L 63/00

(21)Application number : 2003-301494

(71)Applicant : CEMEDINE CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.2003

(72)Inventor : SUMITANI MASANORI
MIMURA TERUO
OKAMURA NAOMI

(30)Priority

Priority number : 2002261857 Priority date : 06.09.2002 Priority country : JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition having excellent workability, adhesion, and heat resistance, while scarcely having toxicity, and capable of being suitably used as an adhesive which is especially improved in the adhesion to a slightly-adhesive material, such as a polyolefin material.

SOLUTION: This curable composition contains (A) a polymer having a hydrolyzable silicon-containing functional group, (B) a tackifier, (C) an acrylic polymer, and (D) a curing catalyst. An oxyalkylene polymer having the silicon-containing functional group which is cross-linkable by forming a siloxane bond is preferably used as the polymer (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

- (A) The polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature,
- (B) Tackifier,
- (C) an acrylic polymer -- and
- (D) The hardenability constituent characterized by containing a curing catalyst.

[Claim 2]

The hardenability constituent according to claim 1 characterized by being the oxy-alkylene polymer which has the silicon content functional group over which the above (A) can construct a bridge by forming siloxane association.

[Claim 3]

The hardenability constituent according to claim 1 characterized by being the constituent with which the above (A) consists of the oxy-alkylene polymer and (meta) acrylic-acid (**) polymer which have the silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association.

[Claim 4]

The hardenability constituent of claims 1-3 given in any 1 term with which the above (B) is characterized by being a styrene system (**) polymer.

[Claim 5]

The hardenability constituent of claims 1-4 characterized by the above (C) being the acrylic (**) polymer to which the polymerization of the one or more sorts of acrylic ester was carried out given in any 1 term.

[Claim 6]

The hardenability constituent of claims 1-5 characterized by the above (D) being a silanol condensation catalyst given in any 1 term.

[Claim 7]

- (E) The hardenability constituent of claim 1-6 characterized by adding an epoxy resin further given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

About a hardenability constituent, while especially this invention is excellent in workability, an adhesive property, and thermal resistance, it relates to the hardenability constituent suitably used as adhesives which improved the adhesive property over difficulty adhesive property ingredients, such as a polyolefine ingredient, especially about few toxic hardenability constituents.

[Background of the Invention]

[0002]

A polyolefine ingredient (PE), for example, polyethylene, polypropylene (PP). Although the mixed plastic solid containing either polyolefine copolymers, such as an ethylene propylene ternary polymerization object (EPDM), or these polyolefine ingredients etc. had the need in various fields from ** or before in recent years, the vinyl chloride resin used so far generates hydrogen chloride gas at the time of the incineration, on an environment, since it became clear that it is not desirable, a polyolefine ingredient is examined as an ingredient which replaces vinyl chloride resin, and the need is being extended rapidly. Although the polyolefine ingredient was a recyclable and safer ingredient, it had the problem that the adhesive property in adhesion or paint was bad.

[0003]

As adhesives used for a polyolefine ingredient, although adhesives for polyolefines, such as an urethane system, a polyester system, and an aqueous acrylic emulsion system, have so far been proposed, even if it uses these adhesives, sufficient bond strength is not obtained. Moreover, although the method of performing surface treatment, such as strong acid, the chemical treatment by the strong base, priming, corona treatment, reduced pressure plasma treatment, UV processing, and laser radiation processing, had been examined in order to raise the adhesive property in adhesion or paint of a polyolefine ingredient, there were troubles, like all have bad problem, toxic workability and adhesive property, or toxic thermal resistance.

[Patent reference 1] JP.50-155598.A

[Patent reference 2] JP.52-73998.A

[Patent reference 3] JP.62-230822.A

[Patent reference 4] JP.60-228516.A

[Patent reference 5] JP.63-112642.A

[Patent reference 6] JP.1-131271.A

[Patent reference 7] JP.55-9659.A

[Patent reference 8] JP.59-122541.A

[Patent reference 9] JP.60-6747.A

[Patent reference 10] JP.61-233043.A

[Patent reference 11] JP.3-79527.A

[Patent reference 12] JP.4-283259.A

[Patent reference 13] JP.5-70531.A

http://www4.ipdl.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

JP.2004-115780.A (DETAILED DESCRIPTION)

3/13 ページ

operations is not shown in instantiation and it deviates from the technical thought of this invention, it cannot be overemphasized that various deformation is possible.

[0014]

The hardenability constituent of this invention is a hardenability constituent containing the following component (A), (B), (C), and (D).

(A) The polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature

(B) Tackifier

(C) An acrylic polymer

(D) Curing catalyst

[0015]

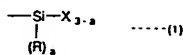
As a polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature used as a (A) component in this invention The oxy-alkylene polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature at a molecule non-edge which could use the well-known thing widely conventionally, for example, was proposed in the patent reference 1 - 3 grades. The constituent which becomes the oxy-alkylene polymer list which has the silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association which was proposed in the patent reference 4 - 6 grades from an acrylic-acid (meta) (**) polymer can be mentioned. The constituent which becomes the oxy-alkylene polymer list which has the silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association especially proposed in the patent reference 4 - 6 grades from an acrylic-acid (meta) (**) polymer is desirable in respect of an adhesion property.

[0016]

Moreover, as a polymer (A) which has the silicon content functional group of the above-mentioned hydrolysis nature, what is indicated in the patent reference 1 - 27 can be mentioned. For example, Specifically as a polymer (A) which has the silicon content functional group of the hydrolysis nature in this invention, the polyoxyalkylene polymer containing one or more cross-linking silyl radicals with which the principal chain may contain the ORGANO siloxane, respectively, a vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer, a vinyl system polymer, a polyester polymer, an acrylic ester polymer, methacrylic acid ester polymers, these copolymers, mixture, etc. can be mentioned to intramolecular. As for a cross-linking silyl radical, it is desirable that 1-5 pieces are contained in intramolecular from points, such as a sealing material's hardenability and physical properties after hardening. Furthermore, as for a cross-linking silyl radical, what is shown by the following general formula (1) which is easy to construct a bridge and is easy to manufacture is desirable.

[0017]

[Formula 1]



[0018]

(Among a formula, it is a hydrocarbon group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of R of carbon numbers 7-20 is desirable, and its methyl group is the most desirable.) The reactant radical shown by X may be a radical chosen from a halogen atom, a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, a KETOXISH mate radical, an amide group, an acid-amide radical, a sulthiyl group, an alkylthio radical, and an amino oxy-radical, and when X is plurality, X may be a radical which is different even if it was the same radical. Among these, the alkoxyl group of X is desirable and its methoxy group is the most desirable. a is the integer of 0, 1, or 2, and 1 is the most desirable

[0019]

http://www4.ipdl.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

[Patent reference 14] JP.5-287188.A

[Patent reference 15] JP.11-80571.A

[Patent reference 16] JP.11-116763.A

[Patent reference 17] JP.11-130931.A

[Patent reference 18] JP.11-80571.A

[Patent reference 19] JP.11-100427.A

[Patent reference 20] JP.2000-143757.A

[Patent reference 21] JP.2000-169544.A

[Patent reference 22] JP.2002-212415.A

[Patent reference 23] The patent No. 3030020 official report

[Patent reference 24] The patent No. 3295663 official report

[Patent reference 25] The patent No. 3313360 official report

[Patent reference 26] The patent No. 3317353 official report

[Patent reference 27] The patent No. 3350011 official report

[Patent reference 28] JP.59-78223.A

[Patent reference 29] JP.2-42387.B

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0004]

While excelling in workability, an adhesive property, and thermal resistance, there is little toxicity, and this invention aims at offering the hardenability constituent suitably used as adhesives which improved the adhesive property over difficulty adhesive property ingredients, such as a polyolefine ingredient, especially,

[Means for Solving the Problem]

[0005]

In order to solve the above-mentioned technical problem, the hardenability constituent of this invention is characterized by containing the polymer which has the silicon content functional group of (A) hydrolysis nature, the (B) tackifier, (C) acrylic polymer, and the (D) curing catalyst.

[0006]

The oxy-alkylene polymer which has the silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association as the above (A) can be used.

[0007]

It is desirable to use the constituent which consists of the oxy-alkylene polymer and (meta) acrylic-acid (**) polymer which have the silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association as the above (A).

[0008]

It is suitable that the above (B) is a styrene system (**) polymer.

[0009]

As the above (C), the acrylic (**) polymer to which the polymerization of the one or more sorts of acrylic ester was carried out is used suitably.

[0010]

It is suitable that the above (D) is a silanol condensation catalyst.

[0011]

It is desirable to add the (E) epoxy resin further to the above-mentioned hardenability constituent.

[Effect of the Invention]

[0012]

According to this invention, while excelling in workability, an adhesive property, and thermal resistance, there is little toxicity, and the hardenability constituent suitably used as adhesives which improved the adhesive property over difficulty adhesive property ingredients, such as a polyolefine ingredient, especially can be offered.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0013]

Although the gestalt of operation of this invention is explained below, unless the gestalt of these

http://www4.ipdl.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

JP.2004-115780.A (DETAILED DESCRIPTION)

4/13 ページ

The principal chain of the polymer (A) which has the silicon content functional group of the above-mentioned hydrolysis nature has desirable polyoxyalkylene polymer and/or vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer which may contain the ORGANO siloxane from the point of physical properties, such as a ** adhesive property after hardening, and a modulus, and the polyoxypropylene polymer which may contain the ORGANO siloxane, an acrylic denaturation polyoxypropylene polymer, and/or its methacrylic denaturation polyoxypropylene polymer are still more desirable.

[0020]

The vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer which contains one or more cross-linking silyl radicals in the aforementioned intramolecular and which may contain the ORGANO siloxane. Under existence of the polyoxyalkylene polymer which may contain the ORGANO siloxane which contains one or more cross-linking silyl radicals in intramolecular. By the usual radical polymerization approaches, such as addition of a radical polymerization initiator, or UV irradiation, it can carry out carrying out a polymerization etc. and one sort or two sorts or more of vinyl system monomers can be obtained (although the patent reference 28 and 29 grades are mentioned as reference, not limited to these).

[0021]

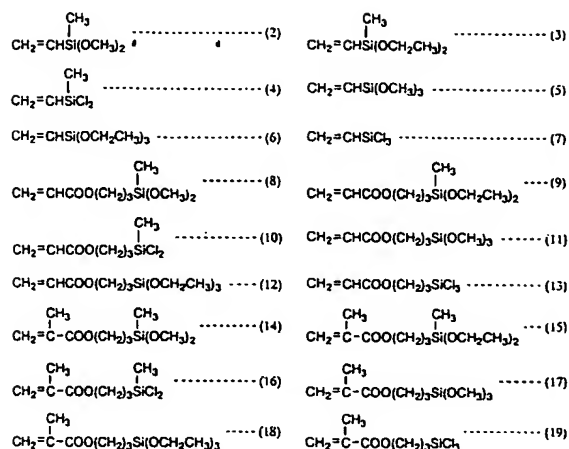
As a vinyl system monomer, it is the compound which has one or more polymerization nature unsaturated bonds in intramolecular. For example, ethylene, a propylene, an isobutylene, a butadiene, a chloroprene, A vinyl chloride, a vinylidene chloride, an acrylic acid, a methacrylic acid, vinyl acetate, Acrylonitrile, styrene, KURORU styrene, 2-methyl styrene, A divinylbenzene, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, Acrylic-acid benzyl, glycidyl acrylate, a methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, methacrylic-acid benzyl, glycidyl methacrylate, Acrylamide, methacrylamide, n-methyl acrylamide, Ethoxylation phenol acrylate, ethoxylation PARAKU mill phenol acrylate, Ethoxylation nonyl phenol acrylate, propoxy-ized nonyl phenol acrylate, 2-ethylhexyl carbitol acrylate, an N-vinyl-2-pyrrolidone, Isobornyl acrylate, ethoxylation bisphenol F diacrylate, Ethoxylation bisphenol A diacrylate, ethoxylation isocyanuric acid diacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate monoazotate, Polyethylene-glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, An ethoxylation isocyanuric acid thoria chestnut rate, propoxy-ized trimethylolpropane triacrylate, Ethoxylation trimethylolpropane triacrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, Pentaerythritol tetraacrylate, polyurethane diacrylate, Omega-carboxy-polycaprolactone monoacrylate, phthalic-acid mono-hydroxyethyl acrylate, An acrylic-acid dimer, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Polyester polyacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 2-(2-ethoxy ethoxy) ethyl acrylate, stearylacrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, laurylacrylate, 2-phenoxy acrylate, Isodecyl acrylate, iso octyl acrylate, tridecyl acrylate, Caprolactone acrylate, zinc diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Propoxy-ized neopentyl glycol diacrylate, propoxy-ized glyceryl triacrylate, Ethoxylation pentaerythritol tetraacrylate, pentaacrylate ester, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, polypropylene-glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, 1,6-hexanedioldimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Although each compound shown by 1,3-butanediol dimethacrylate, ethoxylation bisphenol A dimethacrylate, zinc dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, and following chemical formula (2) - (25) is mentioned it is not limited to these.

[0022]

[Formula 2]

http://www4.ipdl.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21



[0023]
[Formula 3]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

JP,2004-115780.A (DETAILED DESCRIPTION)

7/13 ページ

adhesiveness but an adhesive property and thermal resistance raise. Phenol systems, such as terpene resin, terpene system resin; Synthetic polyterpene resin, Aromatic hydrocarbon resin, aliphatic series system hydrocarbon resin, aliphatic series system cyclic-hydrocarbon resin, Petroleum system hydrocarbon resin, such as hydrogenation hydrocarbon resin; The pentaerythritol ester of rosin or rosin. The glycerol ester of rosin, hydrogenation rosin, the wood resin hydrogenated highly. The methyl ester of hydrogenation rosin, the triethylene glycol ester of hydrogenation rosin, Rosin derivatives, such as glycerol ester of the pentaerythritol ester of hydrogenation rosin, polymerization rosin, and polymerization rosin, rosin acid zinc, and hardened rosin; although the special preparation of low molecular weight polystyrene and others etc., is raised, it is not limited to them. Especially in these, a styrene system polymer and/or a styrene system copolymer are desirable. These tackifiers may be used independently and may be used together two or more sorts. (B) the blending ratio of coal of a component — the (Component A) 100 weight section — receiving — — — — — for the 10 — 400 weight sections — things are desirable, are the 30 — 300 weight section more preferably, and are the 50 — 200 weight section further more preferably, the case where the (E) epoxy resin is not specifically added — the (Component A) 100 weight section — receiving — the (B) component — — — — — for the 30 — 150 weight sections — the case where things are suitable and add the (E) epoxy resin — — — — — for the 70 — 200 weight sections — things are desirable.

[0027]

Although a well-known thing can be widely used conventionally as the above-mentioned styrene system (**) polymer and it is not limited especially, the polymer obtained by carrying out the polymerization (**) of the one or more sorts of styrene monomers, such as styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene, KURORU styrene, a styrene sulfonic acid, and its salt, (**) is mentioned, for example. Specifically as a styrene system polymer, trade name: FTR-8100 and the FTR-8120 grade by Mitsui Chemicals, Inc. can be used. Moreover, it is also possible to use the copolymer which is made to carry out copolymerization of the one or more sorts of one or more sorts and this of a styrene monomer, and other copolymerizable monomers, and is obtained as a styrene system copolymer. Especially as a copolymerizable monomer, although not limited, unsaturated compounds, such as nonconjugated diene, such as alpha olefin; of 2-12, 4-pentadiene, and a dicyclopentadiene, are mentioned for carbon atomic numbers, such as 1-heptene, an ethyl-1-butene, and methyl-1-monoene, for example. Specifically as a styrene system copolymer, trade name: FTR-6100, FTR-6125, and the FTR-7125 grade by Mitsui Chemicals, Inc. can be used. The above-mentioned styrene system (**) polymer may be used independently, and may be used together two or more sorts.

[0028]

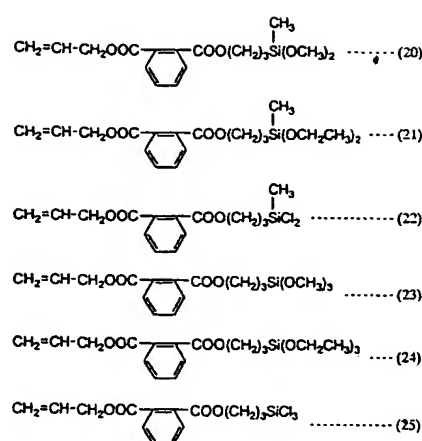
(C) As an acrylic polymer used as a component, a well-known thing can be used widely conventionally, and it is not limited especially, but the acrylic (**) polymer to which the polymerization of the one or more sorts chosen from acrylic monomers, such as an acrylic acid (meta), acrylic ester (meta), acrylonitrile (meta), and acrylamide (meta), was carried out can be used. It is more desirable that the acrylic (**) polymer to which the polymerization of the one or more sorts of acrylic ester (meta) was carried out is mentioned as a desirable example, use an acrylic ester (meta) monomer as a principal component especially, and the carbon number of an ester part uses the acrylic ester (meta) of 1-20.

[0029]

The carbon number of an ester part as acrylic ester (meta) of 1-20 methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, (Meta) Acrylic-acid isopropyl, butyl acrylate (meta), isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid n-butyl, acrylic-acid (meta) t-butyl, acrylic-acid (meta) neopentyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) isodecyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) alkyls, such as acrylic-acid lauryl, tridecyl acrylate (meta), and (meta) acrylic-acid stearyl, (Meta) Acrylic-acid cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) alkyls, such as acrylic-acid isobornyl and (meta) acrylic-acid tricyclo decyl (meta) Acrylic-acid hydroxyethyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) hydroxyalkyl, such as epiloxy-caprolactone addition reaction object of acrylic-acid hydroxy butyl, acrylic-acid (meta) hydroxypropyl, and (meta) acrylic-acid hydroxyethyl, (meta) Acrylic-acid 2-methoxy ethyl, (Meta) (Meta) Although hetero atom content

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21



[0024]

As for a vinyl system monomer, it is desirable to use it to the polyoxyalkylene polymer 100 weight section which may contain the ORGANO siloxane in the range of the 0.1 — 1000 weight section, and the further 1 — the 200 weight sections, in addition, as a vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer which may contain the ORGANO siloxane which contains one or more cross-linking silyl radicals in intramolecular The polyoxyalkylene polymer which contains one or more cross-linking silyl radicals in intramolecular and which may contain the ORGANO siloxane, What blended the cross-linking silyl radical content vinyl system polymer which introduces a cross-linking silyl radical into the polymer obtained by carrying out the polymerization of the one or more sorts of said vinyl system monomer, and is obtained can also be used.

[0025]

In this invention, since the viscosity before hardening is low, the narrow thing of molecular weight distribution tends to deal with especially the number average molecular weight of the polymer (A) which has the silicon content functional group of hydrolysis nature, and physical properties, such as reinforcement after hardening, elongation, and a modulus, are [1000 or more] suitable for it at 8000-30000. The above-mentioned component (A) may be used only by one sort, and may be used together two or more sorts.

[0026]

(B) As an example of said tackifier which is a component To coumarone-indene resin and cumarone resin. For example, a styrene system (**) polymer; Naphthene resin, Cumarone system resin; p-t-butylphenol-acetylene resin, such as what mixed phenol resin, rosin, etc., A degree of polymerization low The phenol formaldehyde resin of low softening temperature (about 60-100 degrees C), Xylene-phenol resin, xylene resin, the terpene-phenol resin that not only

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

JP,2004-115780.A (DETAILED DESCRIPTION)

8/13 ページ

(meta) acrylic ester, such as acrylic-acid dimethylaminoethyl, acrylic-acid (meta) chloro ethyl, acrylic-acid (meta) trifluoroethyl, and (meta) acrylic-acid tetrahydrofurfuryl, is mentioned, it does not restrict to these. Moreover, one kind in these or two kinds or more may be used together. Since it says that a polymer with a low glass transition temperature is obtained also in the above-mentioned (meta) acrylic ester, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and acrylic-acid 2-methoxy ethyl are desirable.

[0030]

Moreover, it is also possible to carry out copolymerization of this and other copolymerizable monomers to an acrylic polymer in addition to the above-mentioned acrylic monomer. As a copolymerizable monomer, vinyl system monomers, such as alpha olefins, vinyl ester, and vinyl ether, are mentioned, for example.

[0031]

The glass transition temperature of the above-mentioned acrylic polymer is 10 degrees C or less, and is -10 degrees C or less still more preferably 0 degree C or less preferably. Moreover, as for weight average molecular weight, it is desirable that it is 20,000 or less and is [or more 500] 10,000 or less [700 or more]. If glass transition temperature is higher than 10 degrees C, the workability in low temperature will worsen. Moreover, if weight average molecular weight exceeds 20,000, since sufficient plasticity is not discovered, workability worsens, and in order that a low-molecular polymer may carry out bleeding to it being less than 500 on the other hand, stain resistance will fall. (C) the blending ratio of coal of a component — the (Component A) 100 weight section — receiving — — — — — for the 10 — 200 weight sections — things — desirable — — — — — for the 40 — 100 weight sections — things are more suitable. The above-mentioned acrylic polymer may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0032]

Although it will not be limited especially if an operation of a curing catalyst is shown to the (A) component as the above-mentioned (D) curing catalyst, it is desirable to use a silanol condensation catalyst. As a silanol condensation catalyst, for example Titanate; dibutyl tin JIRAU resins, such as tetrabutyl titanate and tetra-propyl titanate. Organic tin compound; lead octylate, such as dibutyltin maleate, dibutyl tin diacetate, tin octylate, and naphthene-acid tin; A triethylamine, An octyl amine, a lauryl amine, dibutyl amine, monoethanolamine, Diethanolamine, triethanolamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, an oleyl amine, cyclohexylamine, Benzylamine, diethylamino propylamine, xylene diamine, Triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2 and 4, 6-tris (dimethyl amino)ethyl phenol, A morpholine, N-methyl morpholine, 1, 8-diazabicyclo (5.4.0) salt [of amine system compounds, such as undecene -7 (DBU), a these, a carboxylic acid, etc., etc.] — low-molecular-weight polyamide resin; obtained from superfluorous polyamine and polybasic acid — the resultant-aminopropyl trimethoxysilane of a superfluorous polyamine and a superfluorous epoxy compound — Well-known silanol condensation catalysts, such as a silane coupling agent which has amino groups, such as N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, are mentioned. (D) the case where a silanol condensation catalyst is used as a component — the blending ratio of coal of a silanol condensation catalyst — — the (Component A) 100 weight section — receiving — — — — — for 0.1 — 20 weight sections — things are desirable. These curing catalysts may be used independently and may use two or more sorts together.

[0033]

It is suitable for the hardenability constituent of this invention to add the (E) epoxy resin further. Although a well-known thing can be widely used conventionally as a (E) epoxy resin and it is not limited especially, it is desirable to use a bisphenol mold epoxy resin and the epoxy resin which has a polyoxyalkylene frame. Although it will not be limited as an epoxy resin which has the above-mentioned polyoxyalkylene frame especially if it has polyoxyalkylene structure, bisphenol A, Bisphenol F, bisphenol A D, and the epoxy resin that has a polyoxyalkylene unit including a novolak etc. are mentioned as a more suitable example.

[0034]

the blending ratio of coal of a (E) epoxy resin — the (Component A) 100 weight section — receiving — — — — — for the 5 — 200 weight sections — things are desirable and the 30 — 150

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/09/21

weight section is still more suitable. This epoxy resin may be used independently and may use two or more sorts together.

[0035]

(E) When adding an epoxy resin, add the curing agent (epoxy resin curing agent) to this epoxy resin. As an epoxy resin curing agent, the curing agent for epoxy resins currently generally used is usable. Although not limited especially, for example Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, Diethylenetriamine, propylamine, N-aminoethyl PIPERASHIN, m-xylylene diamine, m-phenylenediamine, diamine diphenylmethane, diamine diphenyl sulfone, Amine, tertiary amine salt; polyamide resin; imidazole-derivatives; ketimine; dicyandiamides; boron-trifluoride complex compounds, such as isophorone diamine, 2 and 4, and 6-tris (dimethyl aminoethyl) phenyl; Phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, Tetrahydro phthalic anhydride and methylene tetrahydro phthalic anhydride, a DOOESHINIRU succinic anhydride, pyromellitic dianhydride, an anhydrous KUROREN acid, etc. solve, and compounds, such as anhydrous carboxylic-acids; alcohols; phenols; carboxylic acids, are mentioned. What is necessary is just to use a curing agent suitably to the epoxy resin 100 weight section according to the purpose in the range of the 0.1 to 300 section, although the amount of the above-mentioned curing agent used changes with classes of an epoxy resin and curing agent. These curing agents may be used independently and may be used together two or more sorts. Moreover, of course, it is also possible to use what shows a curing catalyst operation to a component (A), and can serve as a curing agent of an epoxy resin as the above-mentioned curing catalyst (D) and a curing agent [0036]

In order to adjust viscosity and physical properties in addition to the above-mentioned component, various additives, such as a bulking agent, a plasticizer, an adhesion grant agent, a stabilizer, a wax, an antioxidant, an ultraviolet ray absorber, light stabilizer, a thixotropic agent, and a coloring agent, can be blended with the hardenability constituent of this invention if needed.

[0037]

As a plasticizer, especially if it dissolves with a polymer with process oil or other hydrocarbons, it is not limited, and various kinds of well-known plasticizers are usable. For example, dibutyl phthalate, diheptylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic ester, such as butyl phenyl phthalate and butyl phthalyl butyl glycolate; Dioctyl sebacate, Non-aromatic dibasic acid ester, such as dioctyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate. The ester of polyalkylene glycols, such as TORIECHIRENGURIKORUJIBENZOETO; Tricresyl phosphate, phosphoric ester [such as tributyl phosphate,] — chloroparaffin; — alkyl diphenyl; — hydrocarbon oil [such as partial hydrogenation terphenyl,]; — process oil; — alkylbenzenes are mentioned.

[0038]

A bulking agent — for example, the usual calcium carbonate, carbon black, clay, talc, titanium oxide, calcined lime, a kaolin, a zeolite, diatomaceous earth, a vinyl chloride paste range, glass bakun, vinylidene-chloride-resin bakun, acrylonitrile methacrylonitrile resin bakun, etc. are mentioned, and independent — or it can be mixed and used.

[0039]

A silane coupling agent etc. is used as an adhesion grant agent, and a hindered phenol system compound, a triazole compound, etc. are used as a stabilizer. As a coloring agent, a titanium white, carbon black, red ochre, etc. are mentioned.

[0040]

The hardenability constituent of this invention can also be used as 1 liquid type if needed, and can also be used as 2 liquid type.

[0041]

Since the hardenability constituent which has the adhesive property which was excellent also to the polyolefine ingredient with which an adhesive property with a metal, glass, and a painted surface good from the first until now was not acquired is obtained according to this invention As for the hardenability constituent of this invention, adhering a metal, glass, and a painted surface from the first When it is polyolefine ingredients, such as a mixed Plastic solid containing either polyolefine copolymers, such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), and an ethylene

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/09/21

acrylic, ABS, a bakelite, PET, PBT, polycarbonate nylon polyimide polyarylate Foaming objects, such as foaming styrene, urethane foam, vinyl chloride foam, and inorganic foam. Rubber, such as FRP, and NR-NBR-Si, an unvulcanized rubber, fiber, and papers Inorganic porosity base materials, such as stones, such as concrete, such as PC concrete, and a natural stone, an artificial marble, ALC, mortar, an asbestos cement sheet and a plaster board calcium silicate board, cement, fiber strengthening cement, and a clay tile, etc. can be illustrated.

[Example]

[0047]

Although an example is raised to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these.

[0048]

(Examples 1-10 and example 1 of a comparison)

(Example 1)

As shown in Table 1, as a polymer which has the silicon content functional group of (A) hydrolysis nature SAIRIRU MA-470 (Kaneka Co., Ltd. make), SAIRIRU SAX-220 (Kaneka Co., Ltd. make) and MS polymer S-203H (Kaneka Co., Ltd. make), respectively 50 weight sections, 30 weight sections and 20 weight sections combination — carrying out — as the (B) tackifier — the FTR-8120(styrene system polymer: product made from Mitsui Chemicals Industry);90 weight section — And after it blended the UP-1000(Togosei make);40 weight section, respectively and it carried out heating melting as a (C) acrylic polymer, (D) As a curing catalyst, SCAT-25(dibutyl tin diacetate: Sankyo Organic Chemicals make);4 weight section, And the KBM-603(N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make);4 weight section which is a silane coupling agent was added, respectively, and the hardenability constituent was prepared.

[0049]

[Table 1]

比較例	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ¹⁾	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ²⁾	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(A) 加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体 ³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) 粘着付与剤 ⁴⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(B) 粘着付与剤 ⁵⁾	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(C) FTR-8120重合体 ⁶⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(C) 1,4-シクロヘキサン ⁷⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(C) 1,4-シクロヘキサン ⁸⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(C) 1,4-シクロヘキサン ⁹⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(C) 1,4-シクロヘキサン ¹⁰⁾	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
(D) 硬化促進剤 ¹¹⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(D) 硬化促進剤 ¹²⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(D) 硬化促進剤 ¹³⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(D) 硬化促進剤 ¹⁴⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0050]

The loadings of each quality of a compound in Table 1 are shown by the weight section, and notes 1 - the notes 14 are as follows.

*1: Trade name: SAIRIRU MA-470 (the polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature: Kaneka Co., Ltd. make)

*2: Trade name: SAIRIRU SAX-220 (the polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature: Kaneka Co., Ltd. make)

*3: Trade name: MS polymer S-203H (the polymer which has the silicon content functional group of hydrolysis nature: Kaneka Co., Ltd. make)

- *4: Trade name: FTR-8120 (styrene system polymer: product made from Mitsui Chemicals Industry)
 - *5: Trade name: FTR-7125 (styrene system copolymer: product made from Mitsui Chemicals Industry)
 - *6: Trade name: FTR-6125 (styrene system copolymer: product made from Mitsui Chemicals Industry)
 - *7: Trade name: UP-1000 (Toagosei make)
 - *8: Trade name: ADEKA resin EP-4000 (bisphenol alkylene oxide addition epoxy resin: Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 - *9: Trade name: ADEKAGURI silole ED-506 (polyalkylene glycol mold epoxy resin: Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 - *10: Trade name: ADEKA resin EPU-18A (bisphenol alkylene oxide addition epoxy resin: Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 - *11: Trade name: ADEKA resin EP-4100 (bisphenol A mold epoxy resin: Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 - *12: Trade name: SCAT-25 (dibutyl tin diacetyl acetate: Sankyo Organic Chemicals make)
 - *13: Trade name: bar SAMIN EH-30 (2, 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol: made in KOGUNISU Japan)
 - *14: Trade name: KBM-603 (N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)
- [0051]
(Example 2)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.